

星花绣线菊中的一个新二萜——绣线菊内酯 B^{*}

聂晶磊^{**} 郝小江

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

摘要 从星花绣线菊(*Spiraea japonica* var. *stellaris*)根中得到 1 个新的 Atisine 型二萜, 命名为绣线菊内酯 B (1), 通过光谱分析测定了其结构。此外还得到 9 个已知化合物, 包括 1 个 atisine 型二萜——spiraminol (2) 和 8 个二萜生物碱: spiramine A, B, C, D, F, H, P, Q。

关键词 绣线菊属, 星花绣线菊, Atisine 型二萜, 绣线菊内酯 B

SPIRAMILACTONE B, A NEW DITERPENOID FROM SPIRAEA JAPONICA VAR. STELLARIS

NIE Jing-Lei HAO Xiao-Jiang

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract A new atisine-type diterpenoid named spiramilactone B (1) was isolated from the roots of *Spiraea japonica* var. *stellaris*. Its structure was established by a spectroscopic analysis. In addition, nine known compounds were also obtained, including a atisine-type diterpenoid, spiraminol(2) and eight diterpenoid alkaloids, spiramine A, B, C, D, F, H, P, Q.

Key words *Spiraea*, *S. japonica* var. *stellaris*, Atisine-type diterpenoid, Spiramilactone B

粉花绣线菊(*Spiraea japonica* L.)系蔷薇科(Rosaceae)绣线菊属(*Spiraea*)植物, 据中国植物志 36 卷(1970)报道我国有 6 个变种, 在云南均有分布。民间主要用于抗炎、镇痛等。我们曾对滇产的 3 个变种进行了系统的化学成分研究, 分离鉴定了 25 个化学成分, 包括 19 个新的 atisine 型二萜生物碱及 2 个新的 atisine 型二萜(郝小燕等, 1995; Hao 等, 1995; 郝小江等, 1994; 杨小生等, 1993; Hao 等, 1993; 郝小江等, 1992; Hao 等, 1992; Node 等, 1990)。本文报道滇产的另一变种星花绣线菊(*S. japonica* var. *stellaris*)化学成分的研究结果。

从星花绣线菊(*S. japonica* var. *stellaris*)的中性成分中得到 2 个 atisine 型二萜(表 1), 其中 spiramilactone B(1)为新化合物, 其结构鉴定如下:

绣线菊内酯 B(spiramilactone B)(1): 无色针晶, mp 215~217℃; 对生物碱试剂呈阴性反应; 高分辨质谱 m/z 330.18(M^+), 示其分子式为 $C_{20}H_{26}O_4$ (计算值: 330.18); 不饱和度为 8。由其波谱解析可知, (1)具有一环外双键 [ν : 1650; δ_H (CDCl₃): 5.10, 5.08(each 1H, br., 2H-17); δ_C (CDCl₃): 154.6, 112.8], 一仲羟基 [ν : 3500; δ_H 3.99(1H, br., β_H -15); δ_C : 74.1], 一叔甲基 [δ_H : 1.23(3H, s, 3H-18); δ_C : 21.5], C_7 - C_{20} 醚键 [δ_H 5.63(1H, d, $J=2.7$ Hz, H-20), 3.91(1H, d, $J=4.6$ Hz, β_H -7); δ_C : 101.7, 70.3], 碳谱中 C_7 、 C_{15} 处于较高场则表明 15-OH 为 α 构型(Node 等, 1990)。内酯(ν : 1720; δ_C 175.7)中羰基的位置只有一种可能, 即在 19 位碳上。其碳谱中 C_{20} 及氢谱中 H_{20} 与

• 云南省科委基金资助课题, ** 本所 93 级硕士研究生

1995-12-11 收稿, 1996-01-25 修回

spiraminol(2)(Hao 等,1992)比较, 均向低场位移, 正好说明这一结论(表 2)。绣线菊内酯 B(1)事实上是 spiraminol(2)中半缩醛部份的氧化产物, 且为该类群植物中分到的第 3 个 atisine 型二萜的新成分。

此外, 从总碱中, 得到 8 个已知的 atisine 型二萜生物碱: spiramine A, B, C, D, F, H, P, Q (表 1)。其化学结构分别经各自的核磁共振氢谱及碳谱、红外光谱与相应的标准品对照得以确定。

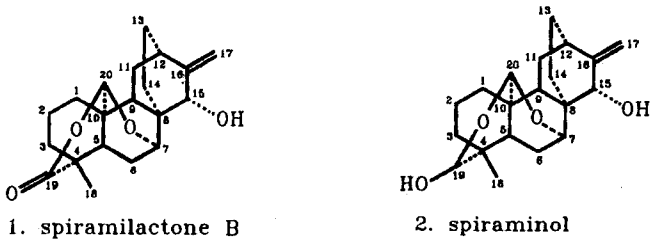


表 1 星花绣线菊中的 8 个绣线菊生物碱和 2 个二萜

Table 1 Eight spiramine alkaloids and two diterpenoids from *spiraea japonica* var. *stellaris*

名称	分子式	分子量	mp	物理性状	得量 mg	得率%	参考文献
spiramine A	C ₂₄ H ₃₃ O ₄ N	399	136~138℃	needles	300	7.5×10 ⁻³	Node 等, 1990
spiramine B	C ₂₄ H ₃₃ O ₄ N	399	129~131℃	needles	215	5.37×10 ⁻³	
spiramine C	C ₂₂ H ₃₁ O ₃ N	357	164~166℃	needles	150	3.75×10 ⁻³	
spiramine D	C ₂₂ H ₃₁ O ₃ N	357	159~162℃	needles	110	2.75×10 ⁻³	
spiramine F	C ₂₄ H ₃₅ NO ₄	401		amorphous	50	1.25×10 ⁻³	Hao 等, 1993
spiramine H	C ₂₂ H ₃₃ O ₃ N	359	170~172℃	needles	63	1.57×10 ⁻³	郝小江等, 1994
spiramine P	C ₂₂ H ₃₃ O ₄ N	375	235~236℃	needles	24	0.6×10 ⁻³	Hao 等, 1995
spiramine Q	C ₂₂ H ₃₃ O ₄ N	375	195~197℃	needles	21	0.53×10 ⁻³	
spiraminol (2)	C ₂₀ H ₂₈ O ₄	332	183~185℃	needles	150	3.75×10 ⁻³	Hao 等, 1992
spiramilactone B(1)	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	330	215~217℃	needles	25	0.6×10 ⁻³	本文

表 2 二萜化合物(1)与(2)的¹³C NMR,(400Hz in CDCl₃, TMS)

Table 2 ¹³C NMR data for atisine-type diterpenoids:(1), (2)(400 Hz in CDCl₃, TMS)

C	(1)	(2)	C	(1)	(2)
1	40.0	33.8	11	25.3	22.6
2	25.5	25.3	12	36.8	36.7
3	29.1	29.4	13	20.2	20.3
4	45.8	37.4	14	19.6	19.6
5	45.9	45.5	15	74.1	73.8
6	26.2	26.1	16	154.6	154.5
7	70.3	71.1	17	112.8	112.2
8	41.5	41.3	18	21.5	22.2
9	44.2	43.6	19	175.7	94.6
10	33.5	34.1	20	101.7	98.1

实验部分

微量熔点仪测定熔点, 温度未经校正。IR 使用 PE-577 型测试, KBr 压片。¹³C NMR, ¹H NMR 使用 Bruker-400, 以 TMS 为内标。MS 使用 VG Autospec 3000 质谱仪测定。

星花绣线菊样品采自昆明西山, 取干根粉末 4 kg, 以 95%乙醇冷浸 1 周, 重复 3 次, 经减压浓缩除

去乙醇得浸膏 785 g, 将其用 3% 盐酸溶解, 酸液分别用石油醚-苯 (1: 1) 萃取 2 次以脱脂, 再以氨水碱化至 pH11 左右后, 用氯仿萃取 3 次。氯仿萃取液经水洗至中性, 无水硫酸钠干燥, 减压浓缩得总生物碱部分 27 g。总碱经硅胶 H 减压短柱层析, 分别以不同比例的石油醚-丙酮-二乙胺洗脱, 得到 8 个已知绣线菊生物碱 (表 1)。

将盐酸水溶液不溶部分以氯仿溶解, 经过滤、水洗、无水硫酸钠干燥, 减压浓缩得浸膏 75 g (中性成分)。经硅胶 H 减压短柱层析, 以不同比例的氯仿-丙酮洗脱, 分别得到 2 个 atisine 型二萜, 即 spiraminol (2) (Hao 等, 1992) 及绣线菊内酯 B (spiramilactone B) (1), 其 ¹³C NMR 光谱数据见表 2, 其 ¹H NMR 光谱数据见表 3。

表 3 二萜化合物(1)与(2)的¹H NMR(400Hz in CDCl₃, TMS)

Table 2 ¹H NMR data for atisine-type diterpenoids: (1), (2) (400 Hz in CDCl₃, TMS)

H	(1)	(2)
7β	3.91(1H, d, J = 4.6Hz)	3.90(1H, d, J = 5.0Hz)
15β	3.99(1H, brs)	3.98(1H, d, br.s)
	5.10(1H, br.s)	5.04(1H, br.s)
17	5.08(1H, br.s)	5.06(1H, br.s)
18	1.23(3H, s)	0.87(3H, s)
19		5.21(1H, d, J = 6.0Hz)
20	5.63(1H, d, J = 2.7Hz)	5.30(1H, d, J = 2.0Hz)

致谢 本所分类室孙航先生鉴定植物标本。

参 考 文 献

中国科学院植物研究所编, 1970. 中国植物志 36卷. 北京: 科学出版社, 12

杨小生, 郝小江, 1993. 无毛绣线菊中的二萜生物碱. 云南植物研究, 15(4): 421.

郝小江, Node M, 周 俊等, 1994. 绣线菊碱 H, I 及 O 的化学结构. 云南植物研究, 16(3): 301

郝小江, 周俊, Fuji K 等, 1992. 毛萼绣线菊碱 J, K, L 及 M 的化学结构. 云南植物研究, 14(3): 314

郝小燕, 郝小江, 1995. 毛萼绣线菊中的一个微量新生物碱—绣线菊碱 S. 贵州科学, 13(2): 25

Hao X J, Hong X, Yang X S, et al, 1995. Diterpene alkaloids from roots of *Spiraea japonica*. *Phytochemistry*, 38(2): 545

Hao X J, Node M, Zhou J, et al, 1993. The structures of spiramines E, F and G: The new diterpene alkaloids from *Spiraea japonica* var. *acuminata* Franch. *Heterocycles*, 36(4): 825

Hao X J, Zhou J, Fuji K, et al, 1992. The chemical structures of spiramine N and spiraminol. *Chinese Chemical Letters*, 3(6): 427

Node M, Hao X J, Zhou J, et al, 1990. Spiramine A, B, C and D, new diterpene alkaloids from *Spiraea japonica* var. *acuminata* Franch. *Heterocycles*, 30(1): 635